

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-223126  
(43)Date of publication of application : 11.08.2000

(51)Int.Cl. H01M 4/62  
C08K 5/00  
C08L 71/02  
C08L 83/05  
H01M 4/02  
H01M 4/04  
H01M 10/40

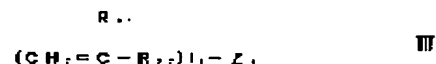
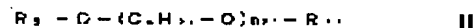
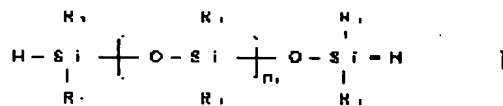
(21)Application number : 11-024704 (71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD  
(22)Date of filing : 02.02.1999 (72)Inventor : TAKAOKA KAZUCHIYO  
IKEGAMI KOSHIRO  
HYODO KENJI

## (54) ELECTRODE AND ITS MANUFACTURE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electrode that prevents charge/discharge capacity from decreasing and is adequate to a lithium secondary battery by including a cross-linking structure provided by reacting polysiloxane, polyalkyleneoxide, and a specific multifunctional compound.

**SOLUTION:** Polysiloxane represented by a compound in formula I (where, R1 is a univalent hydrocarbon group containing no aliphatic unsaturation, m1 is an integer up to 0-500), polyalkyleneoxide represented by a compound in formula II (where R21 is a univalent hydrocarbon group containing terminal double bond, (a) is an integer of 2-4, n21 is an integer not smaller than 1), and a specific multifunctional compound represented by a compound in formula III (where R31 is H or an alkyl group, R32 is a bivalent organic group or direct bond, I3 is an integer not smaller than 2, Z31 is a substituted group that contains carbon or nitrogen and has the same valent as that of I3) are used. A cross-linking structure is provided by polymerizing them in a hydroxylation reaction from a state of monomer or oligomer.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-223126

(P2000-223126A)

(43)公開日 平成12年8月11日(2000.8.11)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 1 M 4/62		H 0 1 M 4/62	Z 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	5 H 0 0 3
C 0 8 L 71/02		C 0 8 L 71/02	5 H 0 1 4
83/05		83/05	5 H 0 2 9
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	B
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 15 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平11-24704

(22)出願日 平成11年2月2日(1999.2.2)

(71)出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72)発明者 高岡 和千代

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

(72)発明者 池上 幸史郎

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

(72)発明者 兵頭 建二

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱  
製紙株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電極及びその製造方法

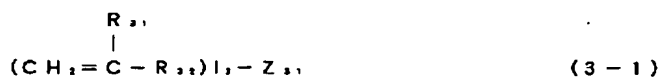
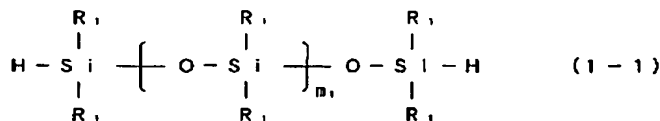
(57)【要約】

【課題】本発明の課題は、繰り返し特性に優れたリチウム2次電池を提供することにある。

【解決手段】少なくとも、化合物(1-1)で示されるポリシロキサン、化合物(2-1)で示されるポリアル

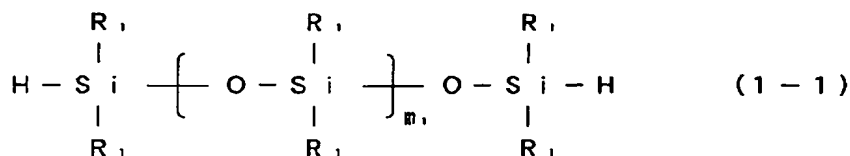
キレンオキサイド、及び化合物(3-1)で示される多官能性化合物を反応して得られる架橋構造体を含有することを特徴とする電極。

【化45】



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、化合物(1-1)で示されるポリシロキサン、化合物(2-1)で示されるポリアルキレンオキサイド、及び化合物(3-1)で示される



(式中、R<sub>1</sub>は互いに独立して脂肪族不飽和を含まない一価の炭化水素基を示し、m<sub>1</sub>は0から500までの整

多官能性化合物を反応して得られる架橋構造体を含むことを特徴とする電極。

## 【化1】

数を示す。)

## 【化2】



(式中、R<sub>21</sub>は末端二重結合を有する一価の炭化水素基を示し、aは2から4の整数を示し、n<sub>21</sub>は1以上の整

数を示す。)

## 【化3】

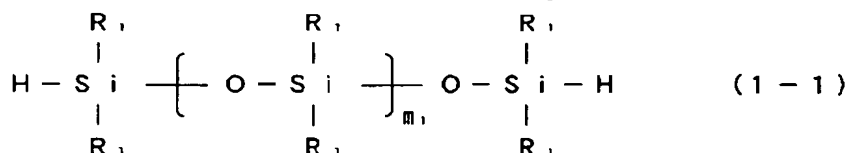


(式中、R<sub>31</sub>は水素原子或いはアルキル基を示し、R<sub>32</sub>は二価の有機基又は直接結合を示す。l<sub>3</sub>は2以上の整数であり、Z<sub>31</sub>は炭素または窒素を含む置換基であってl<sub>3</sub>と同じ数の価数を持つ基である。)

るポリシロキサン、化合物(2-1)で示されるポリアルキレンオキサイド、及び化合物(3-1)で示される多官能性化合物を混合し、加熱成形することを特徴とする電極の製造方法。

## 【化4】

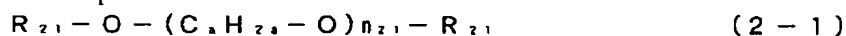
【請求項2】 少なくとも、化合物(1-1)で示され



(式中、R<sub>1</sub>は互いに独立して脂肪族不飽和を含まない一価の炭化水素基を示し、m<sub>1</sub>は0から500までの整

数を示す。)

## 【化5】



(式中、R<sub>21</sub>は末端二重結合を有する一価の炭化水素基を示し、aは2から4の整数を示し、n<sub>21</sub>は1以上の整

数を示す。)

## 【化6】

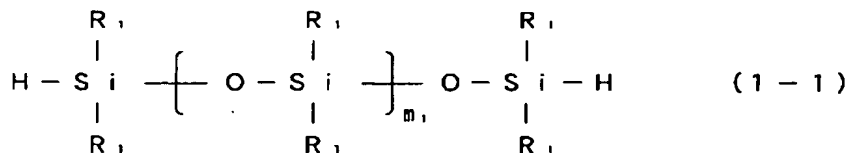


(式中、R<sub>31</sub>は水素原子或いはアルキル基を示し、R<sub>32</sub>は二価の有機基又は直接結合を示す。l<sub>3</sub>は2以上の整数であり、Z<sub>31</sub>は炭素または窒素を含む置換基であってl<sub>3</sub>と同じ数の価数を持つ基である。)

するポリシロキサン、ポリアルキレンオキサイド化合物(2-1)又は(2-2)、及び化合物(3-1)を反応して得られる架橋構造体を含むことを特徴とする電極。

## 【化7】

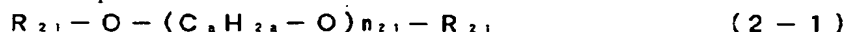
【請求項3】 少なくとも、三つ以上のSi-H基を有



(式中、R<sub>1</sub>は互いに独立して脂肪族不飽和を含まない一価の炭化水素基を示し、m<sub>1</sub>は0から500までの整

数を示す。)

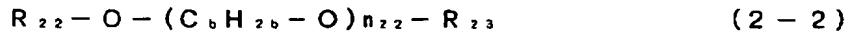
## 【化8】



(式中、R<sub>21</sub>は末端二重結合を有する一価の炭化水素基を示し、aは2から4の整数を示し、n<sub>21</sub>は1以上の整

数を示す。)

## 【化9】



(式中、 $R_{22}$ は末端二重結合を有する一価の炭化水素基を示し、 $R_{23}$ は水素原子、一価の飽和炭化水素基またはアシル基を示し、 $b$ は2から4の整数を示し、 $n_{22}$ は1以上の整数を示す。)

【化10】

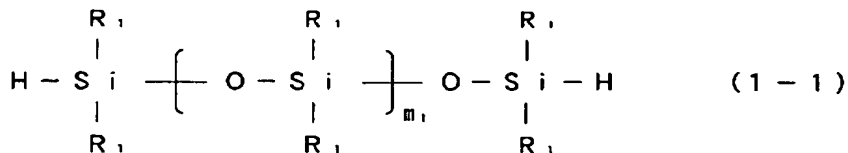


(式中、 $R_{31}$ は水素原子或いはアルキル基を示し、 $R_{32}$ は二価の有機基又は直接接合を示す。 $l_3$ は2以上の整数であり、 $Z_{31}$ は炭素または窒素を含む置換基であって $l_3$ と同じ価数を持つ基である。)

【請求項4】 少なくとも、三つ以上のSi-H基を有

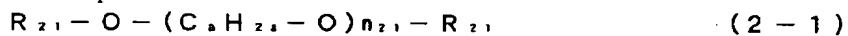
するポリシロキサン、ポリアルキレンオキサイド化合物(2-1)又は(2-2)、及び化合物(3-1)を混合し、加熱成形することを特徴とする電極の製造方法。

【化11】



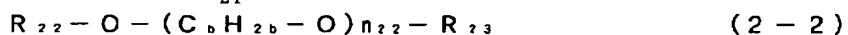
(式中、 $R_1$ は互いに独立して脂肪族不飽和を含まない一価の炭化水素基を示し、 $m_1$ は0から500までの整数を示す。)

【化12】



(式中、 $R_{21}$ は末端二重結合を有する一価の炭化水素基を示し、 $a$ は2から4の整数を示し、 $n_{21}$ は1以上の整数を示す。)

【化13】



(式中、 $R_{22}$ は末端二重結合を有する一価の炭化水素基を示し、 $R_{23}$ は水素原子、一価の飽和炭化水素基またはアシル基を示し、 $b$ は2から4の整数を示し、 $n_{22}$ は1以上の整数を示す。)

【化14】



(式中、 $R_{31}$ は水素原子或いはアルキル基を示し、 $R_{32}$ は二価の有機基又は直接接合を示す。 $l_3$ は2以上の整数であり、 $Z_{31}$ は炭素または窒素を含む置換基であって $l_3$ と同じ価数を持つ基である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、電極及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウム2次電池は多の2次電池に比べ、理論エネルギー密度が高く、ポータブル電子機器電源をはじめ、電気自動車、電力貯蔵用電源などその応用範囲は広い。しかし、理論容量372mAh/gを有する炭素系材料も、実用的に120~140mAh/g程度の容量しか取り出せておらず、改良が急務である。

【0003】 近年、更に理論容量の大きな電極活物質が登場しているが、その充放電容量が増大するに従い、活物質のリチウムイオンの吸蔵放出量が増大し、その結

果、充放電時に活物質の体積変化が大きくなり、電極構造の変化、崩壊が進み、繰り返し特性が低下するとい事態に陥っている。

【0004】

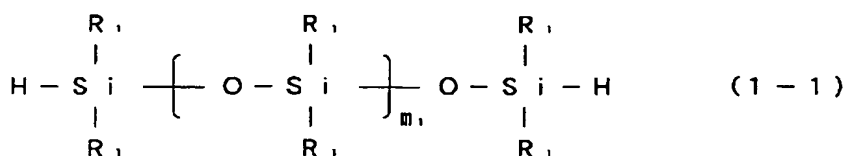
【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、繰り返し使用によっても充放電容量の低下しない、リチウム2次電池に好適に用いられる電極及びその製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 少なくとも、化合物(1-1)で示されるポリシロキサン、化合物(2-1)で示されるポリアルキレンオキサイド、及び化合物(3-1)で示される多官能性化合物を反応して得られる架橋構造体を含有することを特徴とする電極によって上記問題を解決した。

【0006】

【化15】



【0007】式中、 $\text{R}_1$ は互いに独立して脂肪族不飽和を含まない一価の炭化水素基を示し、 $m_1$ は0から500までの整数を示す。

【0008】  
【化16】



【0009】式中、 $\text{R}_{21}$ は末端二重結合を有する一価の炭化水素基を示し、 $a$ は2から4の整数を示し、 $n_{21}$ は1以上の整数を示す。

【0010】  
【化17】

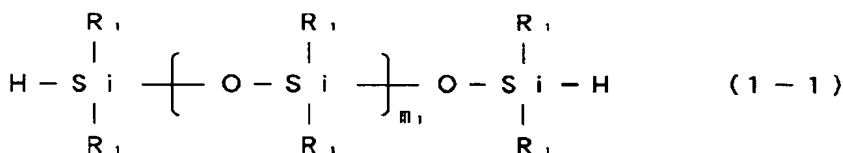


【0011】式中、 $\text{R}_{31}$ は水素原子或いはアルキル基を示し、 $\text{R}_{32}$ は二価の有機基又は直接結合を示す。 $l_3$ は2以上の整数であり、 $\text{Z}_{31}$ は炭素または窒素を含む置換基であって $l_3$ と同じ数の価数を持つ基である。

リアルキレンオキサイド、及び化合物(3-1)で示される多官能性化合物を混合し、加熱成形することの特徴とする電極の製造方法によって上記問題を解決した。

【0013】  
【化18】

【0012】更に、少なくとも、化合物(1-1)で示されるポリシロキサン、化合物(2-1)で示されるポ



【0014】式中、 $\text{R}_1$ は互いに独立して脂肪族不飽和を含まない一価の炭化水素基を示し、 $m_1$ は0から500までの整数を示す。

【0015】  
【化19】



【0016】式中、 $\text{R}_{21}$ は末端二重結合を有する一価の炭化水素基を示し、 $a$ は2から4の整数を示し、 $n_{21}$ は1以上の整数を示す。

【0017】  
【化20】

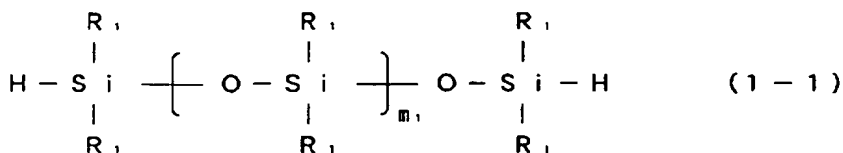


【0018】式中、 $\text{R}_{31}$ は水素原子或いはアルキル基を示し、 $\text{R}_{32}$ は二価の有機基又は直接結合を示す。 $l_3$ は2以上の整数であり、 $\text{Z}_{31}$ は炭素または窒素を含む置換基であって $l_3$ と同じ数の価数を持つ基である。

合物(2-1)又は(2-2)、及び化合物(3-1)を反応して得られる架橋構造体を含有することを特徴とする電極によって上記問題を解決した。

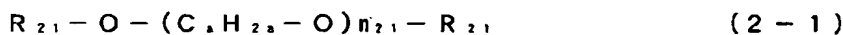
【0020】  
【化21】

【0019】また、少なくとも、三つ以上の $\text{Si}-\text{H}$ 基を有するポリシロキサン、ポリアルキレンオキサイド化



【0021】式中、 $\text{R}_1$ は互いに独立して脂肪族不飽和を含まない一価の炭化水素基を示し、 $m_1$ は0から500までの整数を示す。

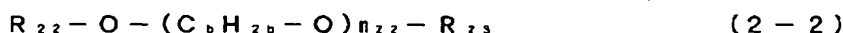
【0022】  
【化22】



【0023】式中、 $R_{21}$ は末端二重結合を有する一価の炭化水素基を示し、 $a$ は2から4の整数を示し、 $n_{21}$ は1以上の整数を示す。

【0024】

【化23】

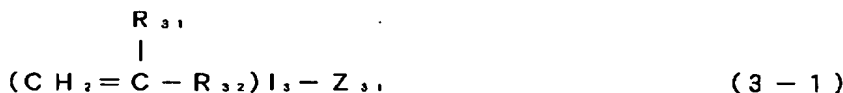


【0025】式中、 $R_{22}$ は末端二重結合を有する一価の炭化水素基を示し、 $R_{23}$ は水素原子、一価の飽和炭化水素基またはアシル基を示し、 $b$ は2から4の整数を示

し、 $n_{22}$ は1以上の整数を示す。

【0026】

【化24】



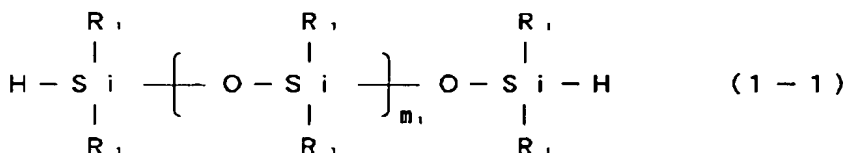
【0027】式中、 $R_{31}$ は水素原子或いはアルキル基を示し、 $R_{32}$ は二価の有機基又は直接接合を示す。 $I_3$ は2以上の整数であり、 $Z_{31}$ は炭素または窒素を含む置換基であって $I_3$ と同じ価数を持つ基である。

合物(2-1)又は(2-2)、及び化合物(3-1)を混合し、電極として加熱成形することの特徴とする電極の製造方法によって上記問題を解決した。

【0029】

【化25】

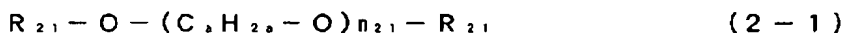
【0028】更に、少なくとも、三つ以上のSi-H基を有するポリシロキサン、ポリアルキレンオキサイド化



【0030】式中、 $R_1$ は互いに独立して脂肪族不飽和を含まない一価の炭化水素基を示し、 $m_1$ は0から500までの整数を示す。

【0031】

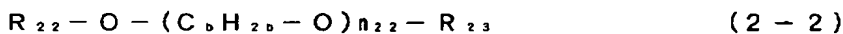
【化26】



【0032】式中、 $R_{21}$ は末端二重結合を有する一価の炭化水素基を示し、 $a$ は2から4の整数を示し、 $n_{21}$ は1以上の整数を示す。

【0033】

【化27】



【0034】式中、 $R_{22}$ は末端二重結合を有する一価の炭化水素基を示し、 $R_{23}$ は水素原子、一価の飽和炭化水素基またはアシル基を示し、 $b$ は2から4の整数を示

し、 $n_{22}$ は1以上の整数を示す。

【0035】

【化28】



【0036】式中、 $R_{31}$ は水素原子或いはアルキル基を示し、 $R_{32}$ は二価の有機基又は直接接合を示す。 $I_3$ は2以上の整数であり、 $Z_{31}$ は炭素または窒素を含む置換基であって $I_3$ と同じ価数を持つ基である。

て、その触媒としては白金、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムなどの化合物が知られている。しかし、迅速に反応が進行し、反応が完了するための高い活性を有すること、反応生成物と2次反応を起こさないこと、電池特性に影響を与えないことなどの条件が必要で、特に白金化合物が有用である。

【0037】

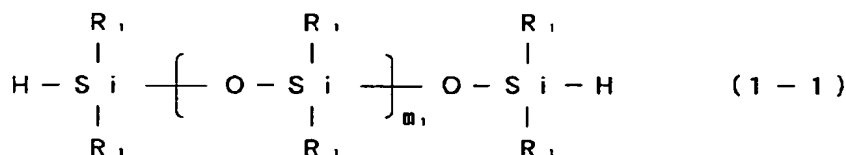
【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明に係る架橋構造体は、電解質をゲル化させるために高次の架橋構造体或いは高分子量構造体を形成しうる材料であって、これは優れた電極のバインダーとなり得る。本発明に係る架橋構造体は、何れもモノマー或いはオリゴマーの状態からヒドロシリル化反応によって重合して、作製される。

【0039】白金化合物の例としては、塩化白金酸、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラックなどの担体に固体白金を担持させたもの、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-フォスフィン錯体、白金-フォスファイト錯体、白金アルコール触媒などが使用できる。ヒドロシリル化反応の際、白金触媒は0.0001重量%から0.1重量%程度添加される。また、この反応は反応速度の温度依存性が大きいことから、加熱をして反応

【0038】ヒドロシリル化反応とは、アリル、ビニルなどのアルケニル基とSi-H基との付加反応であつ

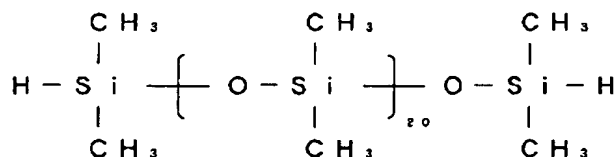
を促進させることができる。これはヒドロシリル化反応の大きな利点であって、反応物を適度な粘性で混合し、成形した後加熱すれば、一気に所望の形状のゲル状物が得られる。また、この時、水などの他の副生成物や、反応直後の体積変動がほとんど無く、電池用のゲル化方法としては優れた手法である。

【0040】ヒドロシリル化反応を利用して、ポリシロキサン構造とポリアルキレンオキサイド構造が交互に入り込み、高分子である化合物が得られる。このような構

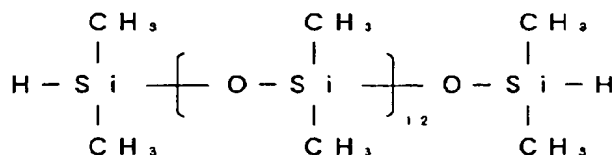


【0042】ここで、 $\text{R}_1$ は互いに独立して脂肪族不飽和を含まない一価の炭化水素基を示す。 $m_1$ は0から500までの整数であって、好ましくは2から100までの整数、更に好ましくは5から30程度の整数である。化合物(1-1)の具体例としては、 $\text{R}_1$ がメチル基、

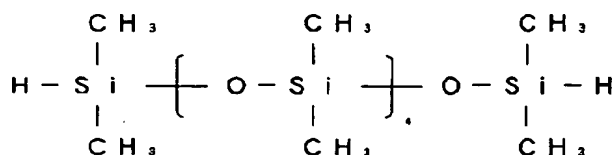
(1-1-1)



(1-1-2)



(1-1-3)



【0044】次に、エチレングリコールなどのジアルコール体にエチレンオキサイドなどをエポキシ基の開環反応にて連鎖重合させると、両末端に水酸基を有するポリアルキレングリコールが得られる。例えば、このように得られたポリアルキレングリコールの両末端の水酸基をビニルオキシ基、アリルオキシ基、或いは2-メチルアリルオキシ基などに置換し、両末端にアルキレン基を有

造物の合成方法としては、例えば、まず、ジメチルジクロロシランとジメチルクロロシランの加水分解や、ジメトキシジメチルシランとメトキシジメチルシランの加水分解により合成し、両末端 $\text{Si}-\text{H}$ 基を有するポリシロキサン化合物(1-1)を得る。この時、 $\text{Si}-\text{H}$ 基を有する単量体の仕込量を変えることによって、ポリシロキサン化合物の分子量を変えることができる。

【0041】

【化29】

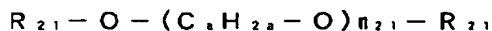
$m_1$ がそれぞれ20、12、4である化合物(1-1-1)、化合物(1-1-2)、化合物(1-1-3)がある。

【0043】

【化30】

するポリアルキレンオキサイド化合物(2-1)を得る。この際、ポリエチレンオキサイドのようにオキシエチレンユニット単独でもよいが、オキシエチレン基、メチルオキシエチレン基、エチルオキシエチレン基などのユニットを、ランダム或いはブロック状に重合し、これをポリアルキレンオキサイド化合物として用いることもできる。

【0045】



【0046】ここで、 $R_{21}$ は末端二重結合を有する一価の炭化水素基を示し、 $a$ は2から4の整数を示し、 $n_{21}$ は1以上の整数を示す。 $R_{21}$ の具体例としては、 $CH_2=CHCH_2-$ 、 $CH_2=CHCH_2CH_2-$ 、 $CH_2=CH-$ 、 $CH_2=C(CH_3)CH_2-$ 、 $CH_2=CHC_6H_4-$ などがあり、好ましくは $CH_2=CHCH_2-$ である。

(2-1-1)

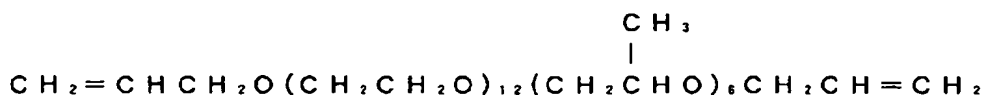
【化31】

(2-1)

$n_{21}$ の好ましい範囲としては4から20程度である。化合物(2-1)の具体例としては、化合物(2-1-1)、化合物(2-1-2)がある。

【0047】

【化32】



(2-1-2)



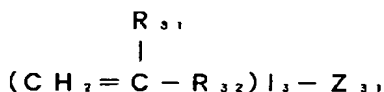
【0048】両末端にSi-H基を有するポリシロキサン化合物(1-1)に、両末端にアルキレン基を有するポリアルキレンオキサイド化合物(2-1)と架橋構造を形成するための多官能性化合物(3-1)を混合し、ヒドロシリル化反応によって得られる構造体も、本発明に係る架橋構造体である。この時、化合物(1-1)、化合物(2-1)、化合物(3-1)の比率は、化合物(1-1)のSi-H基を1として、化合物(2-1)のアルケニル基が0.1から1.99程度、化合物(3-

1)のアルケニル基が0.01から1.9程度で反応させて得られる。

【0049】多官能性化合物(3-1)は二つ以上の不飽和炭化水素基を有し、化合物(1-1)或いは化合物(1-1)と化合物(2-1)の反応物のSi-H基と前記と同様のヒドロシリル化反応によって架橋構造体を形成する。

【0050】

【化33】



(3-1)

【0051】ここで、 $R_{31}$ は水素原子或いはメチル基、エチル基などのアルキル基を示し、好ましくは水素原子或いはメチル基である。 $R_{32}$ は二価の有機基又は直接結合を示し、二価の有機基の例としては、メチレン基、エチレン基、フェニレン基などがある。 $1_3$ は2以上の整数であり、好ましくは3または4である。 $Z_{31}$ は炭素または窒素を含む置換基であり、 $1_3$ と同じ価数を持つ基である。化合物(3-1)の具体例としては、化合物

(3-1-1)、化合物(3-1-2)、化合物(3-1-3)、化合物(3-1-4)、化合物(3-1-5)、化合物(3-1-6)、化合物(3-1-7)、化合物(3-1-8)、化合物(3-1-9)、化合物(3-1-10)、化合物(3-1-11)、化合物(3-1-12)などがある。

【0052】

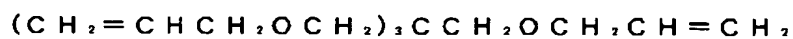
【化34】



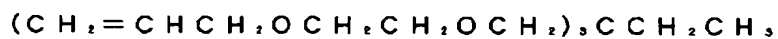
(3-1-1)



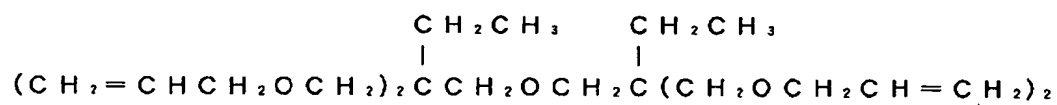
(3-1-2)



(3-1-3)



(3-1-4)



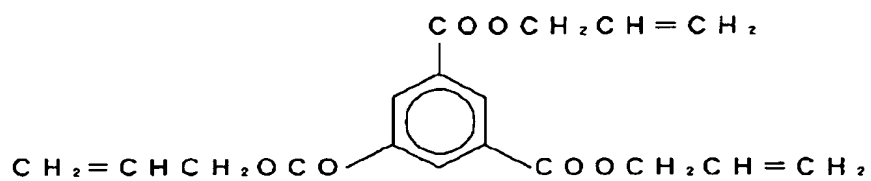
(3-1-5)



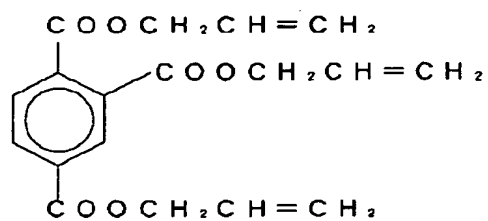
[0053]

[化35]

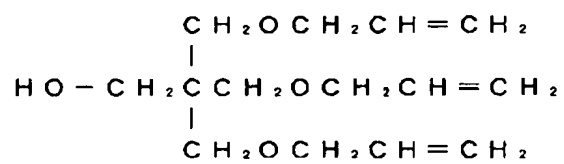
(3-1-6)



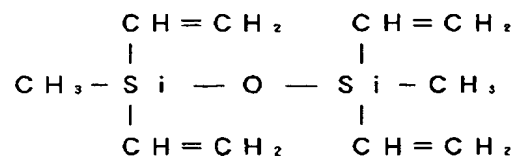
(3-1-7)



(3-1-8)



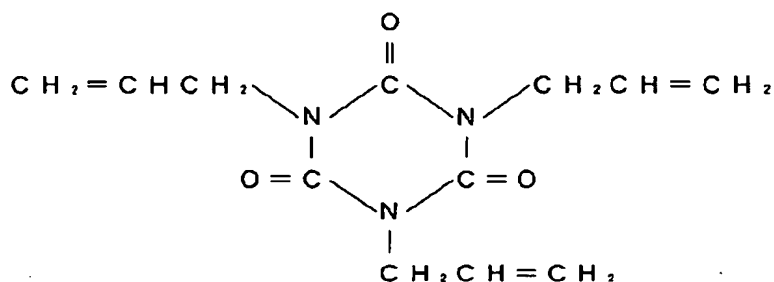
(3-1-9)



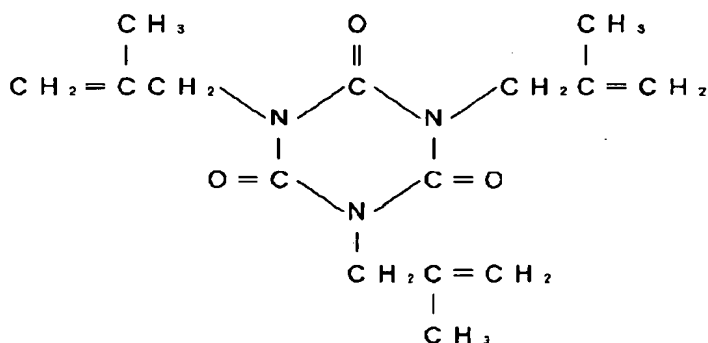
[0054]

[化36]

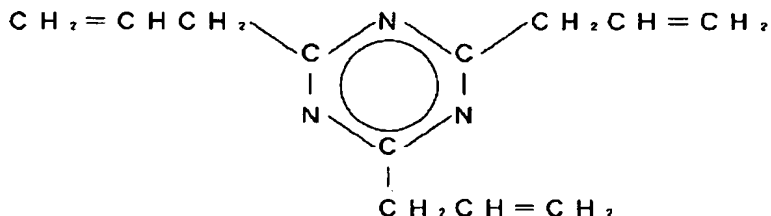
(3-1-10)



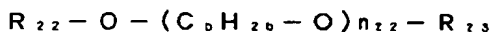
(3-1-11)



(3-1-12)



【0055】この架橋構造体を得る場合、分子量の関係などから化合物(1-1)のポリシロキサン化合物、化合物(2-1)のポリアルキレンオキサイド化合物、更には多官能性化合物(3-1)の各化合物の相溶性が著しく悪くなる場合がある。この場合、予め化合物(1-1)の過剰な状態で化合物(2-1)をヒドロシリル化反応によって反応させて、適度の分子量を持つ前駆体を作製し、これに化合物(3-1)を作用させて、架橋構造体を得ることもできる。具体的には、化合物(1-1)のSi-H基1に対し、化合物(2-1)のアルケニル基を0.1から1.99程度の比率で反応させて前駆体を作製し、更に化合物(3-1)のアルケニル基を0.01から1.9程度の比率で反応させて得られる。



【0058】ここで、 $R_{22}$ は末端二重結合を有する炭化水素基を示し、 $R_{23}$ は水素原子、一価の飽和炭化水素基

【0056】化合物(2-2)の製造方法としては、例えば、メタノール、エタノール、ブタノールなどのアルコールにエチレンオキサイドなどのエポキシ基を有する化合物を、開環重合によって重合させて、一方の末端に水酸基を有するポリアルキレンオキサイドを得る。このように得られたポリアルキレンオキサイドの一方の末端の水酸基を、ビニルオキシ基、アリルオキシ基、或いは2-メチルアリルオキシ基などに置換し、一方にアルケニル基を有し、片末端がアルコキシ変性されたポリアルキレンオキサイド化合物(2-2)を得る。

【0057】

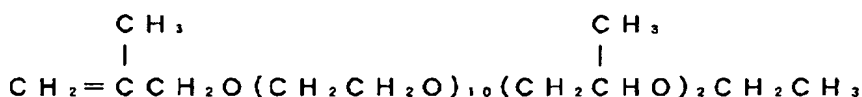
【化37】

(2-2)

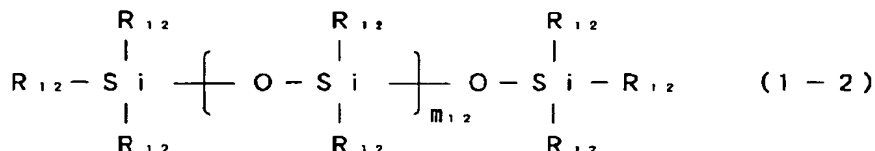
またはアシル基を示し、 $b$ は2から4の整数を示し、 $n$ は1以上の整数を示す。 $R_{22}$ の具体例としては、CH

$_2=CHCH_2-$ 、 $CH_2=CHCH_2CH_2-$ 、 $CH_2=CH-$ 、 $CH_2=C(CH_3)CH_2-$ 、 $CH_2=CHC_6H_4-$ などがあり、好ましくは $CH_2=CHCH_2-$ や $CH_2=C(CH_3)CH_2-$ などである。 $n_{22}$ の好ましい範囲としては、4から20程度である。 $R_{23}$ における一価の飽和炭化水素基の例としては、メチル基、エチル基などの炭素数1から18のアルキル基などが挙げられる。 $R$

(2-2-1)

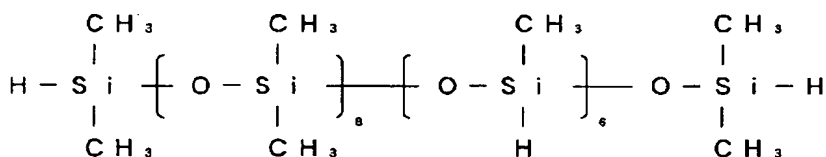


【0060】少なくとも、三つ以上のSi-H基を有するポリシロキサン、ポリアルキレンオキサイド化合物(2-1)又は(2-2)、及び化合物(3-1)を反応して得られる構造体も、本発明の架橋構造体である。三つ以上のSi-H基を有するポリシロキサンとは、下記化合物(1-2)で示される直鎖状ポリシロキサンや



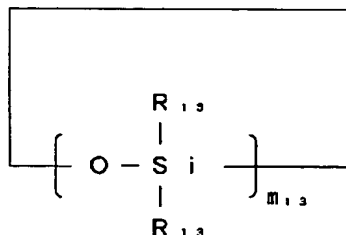
【0062】ここで、 $R_{12}$ は互いに独立して脂肪族不飽和を含まない一価の炭化水素基または水素原子を示すが、分子中の $R_{12}$ の3つ以上は水素原子であり、50個以下が好ましく、更に好ましくは3から10程度である。 $m_{12}$ は0から500の整数を示す。 $m_{12}$ の好ましい

(1-2-1)



【0064】

【化41】



(1-3)

【0065】ここで、 $R_{13}$ は水素原子または互いに独立して脂肪族不飽和を含まない一価の炭化水素基を示し、分子中の $R_{13}$ の3から8個は水素原子である。 $m_{13}$ は3から8の整数を示す。化合物(1-3)の具体例として

$_{23}$ の好ましい例としては、水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、またはアシル基である。ポリアルキレンオキサイド化合物(2-2)の具体例としては、化合物(2-2-1)がある。

【0059】

【化38】

化合物(1-3)で示される環状ポリシロキサン、更には化合物(1-4)で示されるラダー状ポリシロキサンなどがある。

【0061】

【化39】

範囲は2から100程度であって、更に好ましくは5から30程度である。化合物(1-2)の具体例としては、化合物(1-2-1)がある。

【0063】

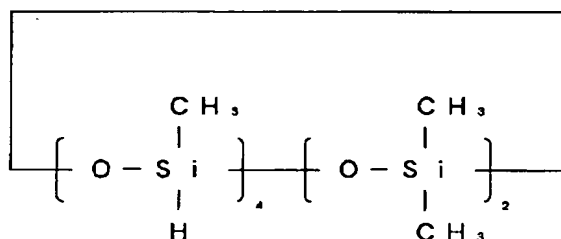
【化40】

は、化合物(1-3-1)がある。

【0066】

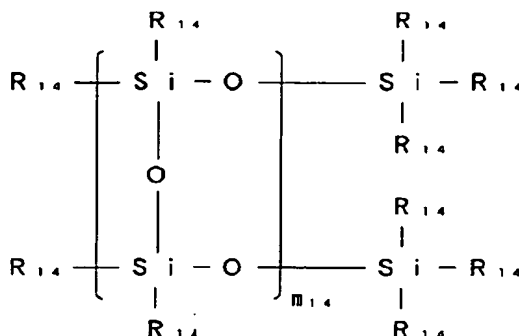
【化42】

(1-3-1)



【0067】

【化43】



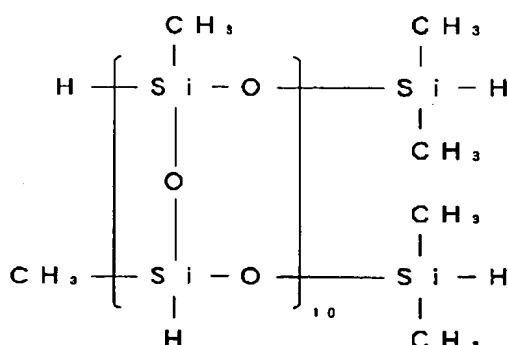
(1-4)

【0068】ここで、 $R_{14}$ は水素原子または互いに独立して脂肪族不飽和を含まない一価の炭化水素基を示し、分子中の $R_{14}$ の3つ以上は水素原子であり、好ましくは50個以下である。 $m_{14}$ は1から50までの整数であって、好ましくは2から30程度、更に好ましくは4から20程度である。化合物(1-4)の具体例としては、化合物(1-4-1)がある。

【0069】

【化44】

(1-4-1)



【0070】本発明のもう一つの架橋構造体は、このような3つ以上の $\text{Si}-\text{H}$ 基を有するポリシロキサンに、化合物(2-1)のアルケニル基が0.1から0.99程度の比率で、化合物(2-2)のアルケニル基が0.1から0.9程度の比率で、更に化合物(3-1)のアルケニル基が0.01から0.8程度の比率で反応させて得られる。先と同様に、予め3つ以上の $\text{Si}-\text{H}$ 基を有するポリシロキサンと、化合物(2-1)や化合物(2-2)をこのような比率で反応させて前駆体を得、続いて化合物(3-1)と反応させ

て得ることもできる。

【0071】このようにして作製された架橋構造体は、リチウム電池に使用される電解質、電解液などとの相溶性が非常に高く、またゲル強度も高く、その粘弾性も自由にコントロールできるために、特にリチウム電池のように、充放電によって各電極の体積が変動するような電池では、この架橋構造体を利用することは特に有利である。架橋は前駆体や触媒の濃度によっても異なるが、80℃から150℃程度に数分から1時間程度加熱して行われる。

【0072】リチウム電池は正極、負極及びこの二極の短絡を防止しかつリチウムイオン伝導性を有する隔壁部よりなる。正極は、少なくとも正極活物質、導電剤及び架橋構造体よりなる。正極活物質とは、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、スピネル型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、アモルファス状 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\beta\text{-MnO}_2$ と $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ の混合物、スピネル超格子構造の $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ 、2,5-ジメルカプト-3,4-チアジアゾールなどの有機ジスルフィド化合物などである。導電剤は天然黒鉛や合成黒鉛などの黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、炭素繊維、金属粉末、金属繊維、或いは特開昭59-20971号公報に記載されているポリフェニレン誘導体、ポリアニリン、ポリピロールなどが用いられるが、好ましくはアセチレンブラックである。

【0073】負極は、金属リチウム、リチウム・アルミニウム合金、 $\text{Li-Pb-Cd-In}$ 合金など金属や、負極活物質としてリチウム・黒鉛化合物、リチウム・難黒鉛化炭素化合物、リチウム・非晶質錫複合酸化物、非晶質コバルト置換窒化リチウムなどが用いられる。負極活物質は正極と同様、少なくとも導電剤及び架橋構造体

よりなる。

【0074】隔壁部は電解質を有する。電解質としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{LiBPh}_4$ （ここでPhはフェニル基を示す）などのリチウム塩が使用できる。

【0075】また、リチウム塩を溶解させるための溶剤も使用できる。使用できる溶剤としては、プロピレンカーボネイト、エチレンカーボネイト、γ-ブチロラクトン、ジメチルカーボネイト、ジエチルカーボネイトなどのカルボニル結合を有するエステル系化合物、テトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-エトキシエタン、1, 3-ジオキサンなどのエーテル系化合物などを単独で或いは混合して使用することができる。

【0076】更に、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラプロピレングリコールジメチルエーテルなどのポリアルキレンオキサイド化合物、ポリアルキレンオキサイドを側鎖に有する変性ポリジメチルシロキサン、ポリアルキレンオキサイドを構造単位に持つ変性ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリアルキレンオキサイドを構造単位に持つ変性ポリフォスファゼンなどのイオン導電性ポリマーも混合できる。

【0077】架橋構造体は、既に述べたように加熱によって生成されるが、電極を形成し、加熱して電極構造体を作製した後に隔壁部を設け、電池とすることができる他に、電極を形成し、隔壁部を設けた後に加熱して、電池構造体を作製することもできる。また、この架橋構造体を隔壁部に用いることもできる。

【0078】

【実施例】以下、実施例により更に本発明を詳細に説明するが、本発明の主旨を越えない限り、これらに限定されるものではない。

【0079】実施例1

次の各材料を混合し、負極を作製した。

高結晶性天然黒鉛	50	重量部
アセチレンブラック	33.6	重量部
化合物(1-1-1)	6.7	重量部
化合物(2-1-1)	8.4	重量部
化合物(3-1-1)	1.3	重量部
エチレンカーボネイト	5	重量部

【0080】更に触媒を少量加え、混練した後、フィルム状にし、加熱してゲル化させ、円形に打ち抜いて110℃で12時間加熱し、負極ベレットとした。

【0081】次の各材料を混合し、正極を得た。

$\text{LiCoO}_2$	60	重量部
アセチレンブラック	23.6	重量部
化合物(1-1-2)	6.7	重量部
化合物(2-1-1)	8.4	重量部
化合物(3-1-1)	1.3	重量部

エチレンカーボネイト

5 重量部

【0082】更に触媒を少量加え、混練した後、フィルム状にし、加熱してゲル化させ、円形に打ち抜いて110℃で12時間加熱し、正極ベレットとした。次に、溶剤としてエチレンカーボネイトとジエチルカーボネイトとの当量混合液を用い、 $\text{LiClO}_4$ を1mol/リットルの濃度で混合し電解液とした。この電解液を浸漬したセパレータを挟んで、先に作製した負極及び正極を取り付け電池を作製し、この繰り返し使用による充放電容量の変化を測定した。充放電時の電流密度は0.1mA/cm<sup>2</sup>で、初回の充放電容量は105mAh/gであり、100回後の充放電容量は初回の90%であった。

【0083】実施例2

次の各材料を混合し、負極を作製した。

ポリアセチレン	48	重量部
アセチレンブラック	33.4	重量部
化合物(1-2-1)	4.3	重量部
化合物(2-1-1)	5.0	重量部
化合物(2-2-1)	7.2	重量部
化合物(3-1-6)	2.1	重量部
エチレンカーボネイト	5	重量部

【0084】更に触媒を少量加え、混練した後、フィルム状にし、加熱してゲル化させ、円形に打ち抜いて110℃で12時間加熱し、負極ベレットとした。

【0085】次の各材料を混合し、正極を得た。

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	58	重量部
アセチレンブラック	23.4	重量部
化合物(1-2-1)	4.3	重量部
化合物(2-1-2)	5.0	重量部
化合物(2-2-1)	7.2	重量部
化合物(3-1-2)	2.1	重量部
エチレンカーボネイト	5	重量部

【0086】更に触媒を少量加え、混練した後、フィルム状にし、加熱してゲル化させ、円形に打ち抜いて110℃で12時間加熱し、正極ベレットとした。次に、溶剤としてエチレンカーボネイトとジエチルカーボネイトとの当量混合液を用い、 $\text{LiClO}_4$ を1mol/リットルの濃度で混合し電解液とした。この電解液を浸漬したセパレータを挟んで、先に作製した負極及び正極を取り付け電池を作製し、この繰り返し使用による充放電容量の変化を測定した。充放電時の電流密度は0.1mA/cm<sup>2</sup>で、初回の充放電容量は115mAh/gであり、100回後の充放電容量は初回の91%であった。

【0087】実施例3

次の各材料を混合し、負極を作製した。

高結晶性天然黒鉛	50	重量部
アセチレンブラック	33.6	重量部
化合物(1-1-3)	6.7	重量部
化合物(2-1-1)	8.4	重量部
化合物(3-1-3)	1.3	重量部

エチレンカーボネイト 5 重量部

【0088】更に触媒を少量加え、混練した後、フィルム状にし、加熱してゲル化させ、円形に打ち抜いて110℃で12時間加熱し、負極ペレットとした。

【0089】次の各材料を混合し、正極を得た。

LiCoO<sub>2</sub> 58 重量部

アセチレンブラック 23.4 重量部

化合物(1-1-1) 4.3 重量部

化合物(2-1-1) 5.0 重量部

化合物(3-1-4) 7.2 重量部

エチレンカーボネイト 5 重量部

【0090】更に触媒を少量加え、混練した後、フィルム状にし、加熱してゲル化させ、円形に打ち抜いて110℃で12時間加熱し、正極ペレットとした。次に、溶剤としてエチレンカーボネイトとジエチルカーボネイトとの当量混合液を用い、LiClO<sub>4</sub>を1mol/リットルの濃度で混合し電解液とした。この電解液を浸漬したセパレータを挟んで、先に作製した負極及び正極を取り付け電池を作製し、この繰り返し使用による充放電容量の変化を測定した。充放電時の電流密度は0.1mA/cm<sup>2</sup>で、初回の充放電容量は100mAh/gであり、100回後の充放電容量は初回の92%であった。

【0091】実施例4

次の各材料を混合し、負極を作製した。

高結晶性天然黒鉛 58 重量部

アセチレンブラック 23.4 重量部

化合物(1-1-1) 4.3 重量部

化合物(2-1-1) 5.0 重量部

化合物(2-2-1) 7.2 重量部

化合物(3-1-10) 2.1 重量部

エチレンカーボネイト 5 重量部

【0092】更に触媒を少量加え、混練した後、フィルム状にし、加熱してゲル化させ、円形に打ち抜いて110℃で12時間加熱し、負極ペレットとした。

【0093】次の各材料を混合し、正極を得た。

Li<sub>11/6</sub>Cr<sub>1/12</sub>B<sub>1/12</sub>O<sub>4</sub> 60 重量部

アセチレンブラック 23.6 重量部

化合物(1-1-1) 6.7 重量部

化合物(2-1-1) 8.4 重量部

化合物(3-1-12) 1.3 重量部

エチレンカーボネイト 5 重量部

【0094】更に触媒を少量加え、混練した後、フィルム状にし、加熱してゲル化させ、円形に打ち抜いて110℃で12時間加熱し、正極ペレットとした。次に、溶剤としてエチレンカーボネイトとジエチルカーボネイトとの当量混合液を用い、LiClO<sub>4</sub>を1mol/リットルの濃度で混合し電解液とした。この電解液を浸漬したセパレータを挟んで、先に作製した負極及び正極を取り付け電池を作製し、この繰り返し使用による充放電容量の変化を測定した。充放電時の電流密度は0.1mA

/cm<sup>2</sup>で、初回の充放電容量は180mAh/gであり、100回後の充放電容量は初回の90%であった。

【0095】実施例6

次の各材料を混合し、負極を作製した。

高結晶性天然黒鉛 50 重量部

アセチレンブラック 33.6 重量部

化合物(1-1-1) 6.7 重量部

化合物(2-1-1) 8.4 重量部

化合物(3-1-9) 1.3 重量部

エチレンカーボネイト 5 重量部

【0096】更に触媒を少量加え、混練した後、フィルム状にし、加熱してゲル化させ、円形に打ち抜いて110℃で12時間加熱し、負極ペレットとした。

【0097】次の各材料を混練しフィルム状に圧延した。

Li<sub>11/6</sub>Cr<sub>1/12</sub>B<sub>1/12</sub>O<sub>4</sub> 60 重量部

アセチレンブラック 35 重量部

ポリテトラフルオロエチレン 5 重量部

【0098】次に円形に打ち抜いて110℃で12時間加熱し、正極ペレットとした。次に、溶剤としてエチレンカーボネイトとジエチルカーボネイトとの当量混合液を用い、LiClO<sub>4</sub>を1mol/リットルの濃度で混合し電解液とした。この電解液を浸漬したセパレータを挟んで、先に作製した負極及び正極を取り付け電池を作製し、この繰り返し使用による充放電容量の変化を測定した。充放電時の電流密度は0.1mA/cm<sup>2</sup>で、初回の充放電容量は105mAh/gであり、100回後の充放電容量は初回の88%であった。

【0099】比較例1

次の各材料を混練し、フィルム状に圧延した。

高結晶性天然黒鉛 60 重量部

アセチレンブラック 35 重量部

ポリテトラフルオロエチレン 5 重量部

【0100】これを円形に打ち抜いて110℃で12時間加熱し、負極ペレットとした。

【0101】次の各材料を混練し圧延してフィルム状にした。

LiCoO<sub>2</sub> 60 重量部

アセチレンブラック 35 重量部

ポリテトラフルオロエチレン 5 重量部

【0102】更に円形に打ち抜いて110℃で12時間加熱し、正極ペレットとした。次に、溶剤としてエチレンカーボネイトとジエチルカーボネイトとの当量混合液を用い、LiClO<sub>4</sub>を1mol/リットルの濃度で混合し電解液とした。この電解液を浸漬したセパレータを挟んで、先に作製した負極及び正極を取り付け電池を作製し、この繰り返し使用による充放電容量の変化を測定した。充放電時の電流密度は0.1mA/cm<sup>2</sup>で、初回の充放電容量は105mAh/gであり、100回後の充放電容量は初回の80%であった。

【0103】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明の電極によ

れば、繰り返し特性の優れたリチウム2次電池を得ることができた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ド (参考)
H 0 1 M	4/04	H 0 1 M	A
	10/40		Z

Fターム(参考) 4J002 CH052 CP041 DA117 DD047  
EC077 EH076 EU186 EX006  
EZ007 FD157 GQ00  
5H003 AA04 AA06 BA01 BB11 BD00  
5H014 AA02 BB01 EE01 HH00  
5H029 AJ05 AJ11 AK03 AK15 AL01  
AL03 AL06 AL11 AM00 AM02  
AM03 AM07 AM16 BJ03 CJ02  
DJ08 EJ12 HJ02